

## <報文>複雑硫化鉱處理の研究(第5報) : 硫黄の回收に就いて

著者	小野 健二, 岡 好良, 村田 旭
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	7
号	1/2
ページ	43-48
発行年	1951-10-03
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32065">http://hdl.handle.net/10097/32065</a>

# 複雑硫化鉱處理の研究 (第5報)

## 硫黄の回収に就いて

小 野 健 二\* 岡 好 良\*\* 村 田 旭\*\*\*

A Research on the Treatment of Complex Sulphide Ores. (V) On the Recovery of Sulphur. By Kenji ONO, Yoshinaga OKA and Akira MURATA.

Hydrogen sulphide was oxidized with air in the presence of iron, manganese or vanadium oxide as catalyser. The main product of the oxidation was either elementary sulphur or sulphur dioxide according to the ratio of air to hydrogen sulphide. When hydrogen sulphide was mixed to about 29 % with air, yield of the elementary sulphur was best amounting to about 90 % and sulphur dioxide which was formed simultaneously was a little. Amount of sulphur formed decreased and that of sulphur dioxide increased as the ratio of air to hydrogen sulphide increased. With a mixture of 12 % hydrogen sulphide, 80 % of the sulphur was oxidized to sulphur dioxide and the remainder was found as elementary sulphur. The oxidation took place at low temperature. At 200~400°C, 90 % of the sulphur was obtained as elementary sulphur with a mixture which contained 28 % of hydrogen sulphide. Flowing rate had a little effect.

(Received June 18, 1951)

### 1. 緒 言

多くの金属は水に難溶性の硫化物を作るが、水溶液に於いてこれ等のイオンが硫化水素と反応して硫化物を生ずる際に共存する事の出来る酸の濃度は廣範圍に亘り異つている。例へば砒素、アンチモン、銀、銅等の硫化物は強硫酸溶液よりも完全に沈澱するが、鐵、マンガン等はアルカリ性としなければ沈澱しない。硫化カドミウム、硫化鉛は 0.2 規定以上の鹽酸々性溶液よりは完全には析出しない。硫化亜鉛は醋酸々性又は硫酸に就き 0.01 規定程度とした場合に沈澱する。従つてこれ等の硫化物を鉍酸で處理した場合亜鉛、鐵、マンガン等の所謂第3族の元素の硫化物は容易に溶解し、硫化砒素、硫化銅等は濃厚な硫酸によつても溶解せず、硫化カドミウム、硫化鉛は酸度を適當に調節すれば溶解する。故に第3報に述べた様に各種の複雑硫化鉱を酸化力の伴はない状態で適當な濃度の硫酸を以つて處理すれば黄銅鑛、黄鐵鑛は溶解せずにそのまゝ残り、閃亜鉛鑛、方鉛鑛等は溶解して硫酸鹽となり、同時に其の化合硫黄を硫化水素として發生する理である。二、三の銅精鑛に就いて見るに斯る硫黄を9乃至13%含有しておつた。

此の硫化水素は地理的條件其の他により或はそのまゝ、加硫收銅用として利用する事も出来るが、酸化して遊離硫黄とし或は又更に酸化して亞硫酸瓦斯として利用する事も可能である。

こゝに著者等は空氣を利用してこれを酸化して硫黄又は亞硫酸瓦斯を得んとし、其の條件を一、二検討した。

### 2. 方法及び裝置

硫化水素を酸化して硫黄を得んとする企は古くから行はれたところで濕式法、乾式法等數多くの研究がなされている。硫化水素を加熱すれば熱分解して硫黄を析出し<sup>1)</sup> 加熱した白金線<sup>2)</sup> 又はモリブデン線<sup>3)</sup> は其の分解を促進する。又これをアムモニヤ性砒酸溶液に吸収して空氣を以つ

選鑛製鍊研究所報告 第106號

\* 東北大學教授 選鑛製鍊研究所々長 工學博士

\*\* 東北大學教授 選鑛製鍊研究所勤務 理學博士

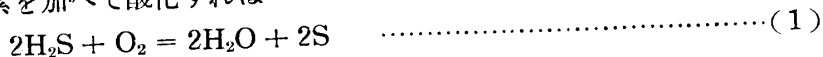
\*\*\* 東北大學選鑛製鍊研究所勤務 理學士

1) Preuner, G: Z. anorg. Chem. 55 (1907), 279.

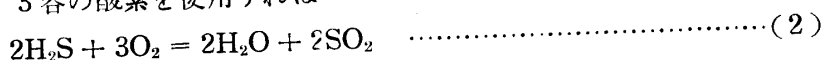
2) Taylor, H. A. and C. F. Pickett: J. phys. Chem. 31 (1927), 1212.

3) Kingman, F. E. T.: Trans. Farad. Soc. 32 (1936), 903.

て酸化すれば硫黄を析出する<sup>4)</sup>. 直接空気を以つて酸化する事も古くから行はれ<sup>5)</sup>, 硫化水素 2 容に對し 1 容の酸素を加へて酸化すれば

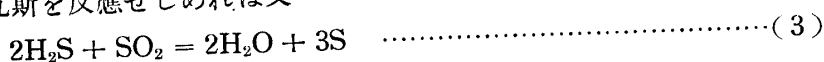


に從つて硫黄を生じ, 3 容の酸素を使用すれば



に從つて亞硫酸瓦斯を生ずる. (1) に從つて硫黄を得る際 Claus<sup>6)</sup> は酸化第二鐵を觸媒として使用した. 水礬土鑛, 炭素, チタン鑛等も同様に使用され, 珪酸ゲル或はマンガン, 鐵, マンガン+鐵 又は 鐵+銅 を以つて處理した珪酸ゲル 乃至は 煉瓦も 觸媒として有効とされる<sup>7)</sup>. Kharmandar'yan 及び Kopeliovich は新に沈澱した炭酸マンガン を 400~500 度に焼いて作つた酸化マンガンは觸媒として高性能を示すが, 硝酸鹽或は鹽化物より作つたものは好結果を與へないとした<sup>8)</sup>.

硫化水素と亞硫酸瓦斯を反應せしめれば又



に從つて硫黄を遊離する.

硫化水素と空氣の混合物は其の混合比によつて激しく反應し爆發する. 鑛石を硫酸で處理する場合又使用する容器によつて時として水素を混入する機會もいなみ難い. それ故に先づ此の點に關し二, 三の予備試験を行つた.

空氣中の酸素の含量を大體 20 % (容量)<sup>9)</sup>と假定すれば (1) に從つて硫黄を收得し又 (2) に從つて亞硫酸瓦斯を得るためには硫化水素を夫々 28.6 % 及び 11.8 % とし, 空氣を 71.4 % 並に 88.2 % 混合する事を要する.

今硫化水素を 5~30 % 混合し密閉した器の中でニクロム線を赤熱して點火し, 或は混合瓦斯を酸化ヴァナヂウム觸媒の上を通して爆發試験をするに Table 1 の結果を得た.

Table 1 A Preliminary Test for Explosion.  
Mixed gases were heated with Ni-Cr wire in sealed vessel.

H <sub>2</sub> S%	Reaction
5	Reacted quietly.
10	Reacted with slight noise.
20	Reacted with noise. H <sub>2</sub> S could not be recognized.
30	Reacted without noise. SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S and S were observed.

Mixed gases were passed over heated catalyser.

H <sub>2</sub> S%	Reaction
10	Flame was observed travelling backward.
15	Flame was observed when the mixed gas was flowed at high velocity.
20	No flame was observed.
30	"

觸媒を使用しなかつた場合は硫化水素を 20% 混合した場合に爆音を立てて激しく反應した. 5% 以下又は 30 % 以上に於いては爆鳴を伴はなかつた. Jones 及び其の共同研究者<sup>10)</sup>は 5.9~27.2% を爆發限界とした. 300~400 度に加熱した觸媒を使用した場合は, 硫化水素を 10 % 混合した際に觸媒の部分より焰を發し, 焰が反應管を逆行するのを見た. 15% に混合した際は流速を大にした場合に引火し觸媒が飛散するのを見た.

4) Foxwell, G. E. and A. Grounds : J. Soc. Chem. Ind. 50 (1939), 163

5) Pedler, A : J. Chem. Soc. 57 (1890), 625.

6) Claus, C. F. : Brit. pat. 3606, 1882 ; Lunge, G. : Sulphuric acid and alkali Vol. II, part II, 971, London. (1909).

7) Kharmandar'yan, M. O., E. L. Kopeliovich and A. E. Buryak : Ukrain. Khim. Zhur. 8 Wiss-Tech., Teil 72 (1933), ; Chem. Abst. 28 (1934), 1819.

8) Kharmandar'yan, M. O. and E. L. Kopeliovich : J. Applied Chem. (U. S. S. R.) 9 (1936), 23 ; Chem. Abst. 30 (1936), 6141.

9) Mellor, J. W. : A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. Vol I, 351, London (1937).

10) Jones, G. W., W. P. Yant and L. B. Berger : Ind. Eng. Chem. 16 (1924), 353.

水素と空気の混合物に於いては水素 9.45~66.40% で爆発する<sup>11)</sup>。今硫化水素を約 28% 混合して(1)式に従つて硫黄を収得するもの Table 2 Explosibility of Mixtures of  $H_2S$ ,  $H_2$  and Air. と仮定し、硫化水素中に存在し得る水素の量を見るに Table 2 の結果を得た。水素が 6% 以下では音をたて反応するが爆発はしなかつた。8% に達すれば激しく爆発し危険である。但し水の爆発防止弁を付ければ相当高水素含量まで爆発を防止する事が出来た。使用した装置の大略は Fig. 1 に掲げた。

$H_2S$ (%)	$H_2$ (%)	Air(%)	Reaction
20	8	72	Explosion
22	6	"	Flammation with noise
24	4	"	"

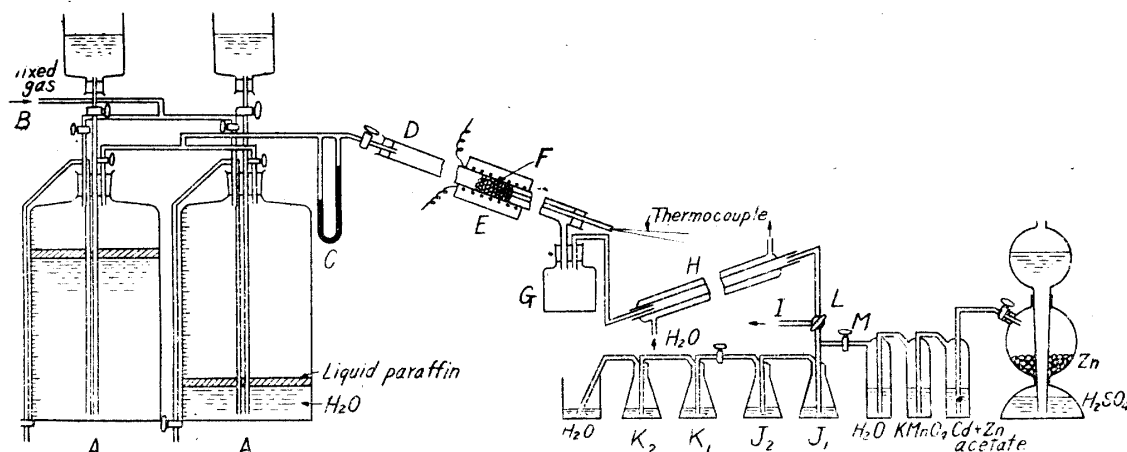


Fig. 1 Apparatus.

A, A': Tanks

E: Electric furnace

H: Cooler

C: Flowmeter

F: Catalyser

J<sub>1</sub>, J<sub>2</sub>, K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>: Absorbing bottles

D: Reaction tube

G: Receiver for S formed

A, A'は10 Lの細口瓶で補助タンクとして使用した。混合瓦斯はBより交互にA或はA'に充され、又交互に反応管に送り出される。A, A'の外側には目盛紙を貼り、流量計Cを併用して混合瓦斯の送入速度を調節した。Dは反応管でFの部に適当な觸媒を詰め、外部より電気爐Eによつて加熱し反応を開始した。生じた硫黄はG中に集められる。Hは冷却管であるが此の中に析出する硫黄は極めて微量で無視して差支ない程度であつた。反応生成瓦斯は普通Iを通じて放出されるが必要ある場合は吸収瓶J<sub>1</sub>, J<sub>2</sub>, K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>中に吸収し分析した。J<sub>1</sub>, J<sub>2</sub>中には硫酸カドミウム溶液を加へて未反応の硫化水素を硫化カドミウムとして捕獲し、K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>に於いてはアルカリ性過酸化水素溶液によりモリブデンを觸媒として亜硫酸瓦斯を酸化して硫酸鹽として捕へた。一定量の生成瓦斯を吸収した後コックLを轉じMより水素瓦斯を送りながらJ<sub>1</sub>, J<sub>2</sub>を約30分間軽く煮沸しJ<sub>1</sub>, J<sub>2</sub>中に溶存する亜硫酸瓦斯をK<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>に送り込んだ。未反応の硫化水素はJ<sub>1</sub>, J<sub>2</sub>中に生じた硫化カドミウムを濾別し、濾液の中の硫酸をアルカリで滴定して定量した<sup>12)</sup>。尚こゝに生じた硫化カドミウムを沃素で酸化して定量する事も考へられるが沃素法は硫化物が少しく多量に存在する場合一般に低結果を與へ易く、又滴定の終點も明瞭を缺き満足すべき結果を得がたかつた。亜硫酸瓦斯は苛性加里に就き大約0.1規定、過酸化水素に就き6%の溶液に吸収し、吸収液50 mlに就き約40r程度の酸化モリブデンの存在の下に酸化して硫酸鹽とし、過剰のアルカリを滴定して定量した。

尙一部(2)式に従つて亜硫酸瓦斯を生じても尙硫化水素が一部殘存すれば直に(3)式に従つて反応して硫黄を生ずべく、従つて反応生成瓦斯中に硫化水素と亜硫酸瓦斯が多量に共存する事は考へ難い。硫黄の蒐集瓶Gの後、吸収瓶J<sub>1</sub>其の他まで相當距離をおいたが此の間に析出す

11) Mellor, J. W: Modern Inorganic Chemistry 910, London (1927).

12) Furman, N. H.: Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, Vol. 1 912, New York (1939)

る硫黄は極めて微量であつた。

觸媒は大約 2~3mm 程度に碎いた輕石を酸化第二鐵の濃厚な懸濁液又は醋酸マンガン或はヴァナヂウム酸アムモニア溶液中に浸け、乾した後空氣中で 500 乃至 600 度に焼き、再び鐵其の他の溶液中に浸け、數回これを繰返して作つた。使用後そのまま、放冷すれば表面は硫黄に覆はれ、又變色するが、特に再生する必要はなくそのまま、使用しても効果に變化は認められなかつた。

### 3. 結 果

所定の硫化水素—空氣混合瓦斯を以つて反應管、冷却管等の中の空氣を置換した後、電氣爐 E を適度に加熱し、上記混合瓦斯を一定の速度で送入し反應せしめた。反應により F 部の溫度は上昇する。故に予め適當な溫度に觸媒を温めておき反應時に F 部の溫度が大體 400~450 度に保たれるようにした。反應生成瓦斯は混合瓦斯 10 L 毎に最後の 1 L 分を採つて分析した。生成した硫黄を直接秤する事はかへつて大きな誤差を入れる結果となる故混合瓦斯 1 L の中の全硫黄より殘存した硫化水素又は亞硫酸瓦斯の中の硫黄を差し引き生成硫黄とした。結果を Fig. 2 に上げる。

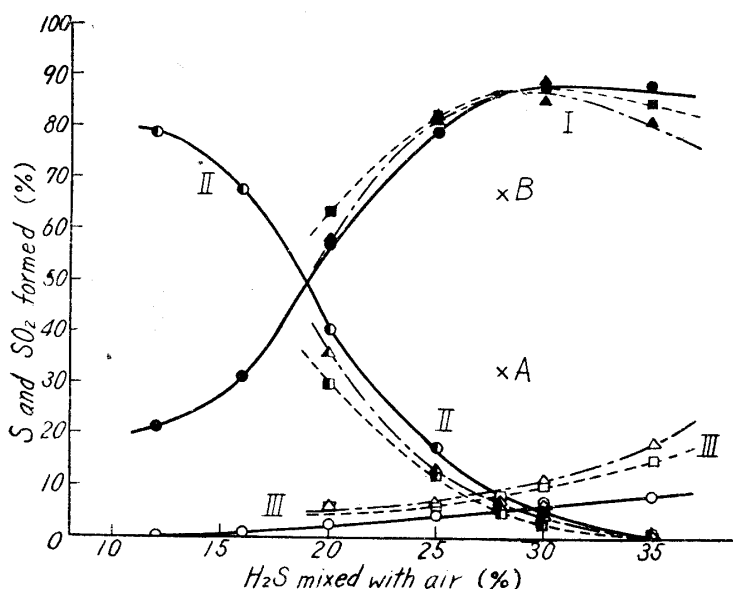


Fig. 2 Oxidation of Hydrogen Sulphide with Air.

Curve I Amount of S formed ● ■ ▲  
Curve II Amount of SO<sub>2</sub> formed ○ □ △  
Curve III Amount of H<sub>2</sub>S remained ○ □ △  
Catalyser V, ● ○, Fe, ■ □, Mn, ▲ △

横軸に混合瓦斯中の硫化水素の含量をとり、縦軸に生成した遊離硫黄（曲線I）及び亞硫酸瓦斯（曲線II）の量を試料瓦斯中の全硫黄に對する百分率で示した。未反應の硫化水素の量も同様に全硫黄に對する百分率を以つて曲線 III に示した。

圖より見られる如く觸媒として酸化鐵を用ひた場合も又酸化マンガン或は酸化ヴァナヂウムを用いた場合も結果は大差ない。空氣中の酸素の含量を大體 1/5 とし（1）式に従つて硫黄のみを生ずるとすれば硫化水素の計算量は 28.6% となる。曲線 I より見られる如く硫黄の生成量は硫化水素を 28~30% 混合した場合に最高を示し試料中の硫黄に對し約 88% の生成率を示した。但し完全には反應せず少量の硫化水素が殘存

した。硫化水素の混合量を増し 35% とすれば酸素が不足のため硫黄の生成率は減じ硫化水素の殘溜量を増加した。尙硫化水素を 35% 混合した場合反應生成瓦斯中には亞硫酸瓦斯を検出しなかつた。逆に硫化水素の混合量を 25%, 20% と次第に減じて行けば反應せずに殘溜する硫化水素の量は次第に減少するが酸素の増加と共に（2）式の反應が活潑となり亞硫酸瓦斯の生成量を増し硫黄の生成量を減じた。空氣を大約 81% 混合した場合は殆んど同量の硫黄と亞硫酸瓦斯を得、更に硫化水素を減ずれば主として亞硫酸瓦斯を生じ硫黄の生成は益々減少した。硫化水素を 12% 混合した場合は混合瓦斯中の硫黄の 79% は亞硫酸瓦斯として見出された。此の際硫化水素の殘溜は認められなかつた。21% の硫黄が遊離硫黄として析出した事になる。（2）式に従つて反應するとすれば硫化水素の計算量は 11.8% となり、従つて硫化水素を酸化して全硫黄を亞硫酸瓦斯として收得する爲には過剰の酸素を供給する事を要する。今更に空氣の量を増し、硫化水素を 10% とするに激しく反應し觸媒の部より屢々焰を發し補助タンクの方に逆行するのを見た。硫化水素を 15% 混合した場合も流速を大にした場合は同様に焰を發した。

尙觸媒を使用せず 28% 硫化水素混合氣體を 430 度程度に加熱して反應せしめるに全硫黄の約 32% (圖上 A 點) が遊離硫黄として析出し, 67% (圖上 B 點) は未反應のまゝ残つた。

次に各組成の混合瓦斯を 150~550 度に於いて反應せしめ硫黄の生成に對する反應溫度の影響を見た。觸媒は酸化マンガンを使用した。Fig. 3 に其の結果を上げる。曲線 I は全硫黄に對する生成硫黄の百分率を示し II は同時に生じた亞硫酸瓦斯, III は殘溜した硫化水素の百分率を示す。150 度で反應せしめた場合は硫黄の生成率は頗る悪く 30~40% 程度生ずるに過ぎなかつたが 200 度を越せば急激に反應量を増し 80~90% の硫黄は遊離硫黄として析出した。硫黄の生成率は 400 度程度までは殆んど變化しないが 500 度或はそれ以上になれば同一の酸素量に對して尙少しく減じ, 亞硫酸瓦斯の生成を同じく増した。即ち低温でよく酸化が進み 28% 硫化水素混合瓦斯を使用した場合 207 度に於いて 89% の硫黄收量を得た。

更に 28% 硫化水素混合瓦斯を用ひ流速と硫黄の生成量の關係を見るに Fig. 4 の結果を得た。觸媒は酸化鐵を用ひた。

流速により溫度の上昇度が異なる。故に反應時の溫度を可及的に同一にするため、予め觸媒を 400 度、358 度及び 296 度に温めておき夫々 350 ml/m、1000 ml/m、1550 ml/m の割合で混合瓦斯を通じ、反應時の觸媒の溫度を大體 510~530 度に保つた。曲線 I は全硫黄に對する遊離硫黄の生成率を示し、II は亞硫酸瓦斯の生成率、III は殘溜した硫化水素の量を示す。圖より見られる如く實驗條件の範圍内に於いては亞硫酸瓦斯の生成量は流速により殆んど影響を受けないが硫化水素の殘溜量は流速と共に少しく大となる。従つて硫黄の生成量を少しく減んずる結果となつた。

#### 4. 要 約

酸化鐵、酸化マンガン或は酸化ヴァナヂウムを觸媒として硫化水素を空氣を以つて酸化し硫黄又は亞硫酸

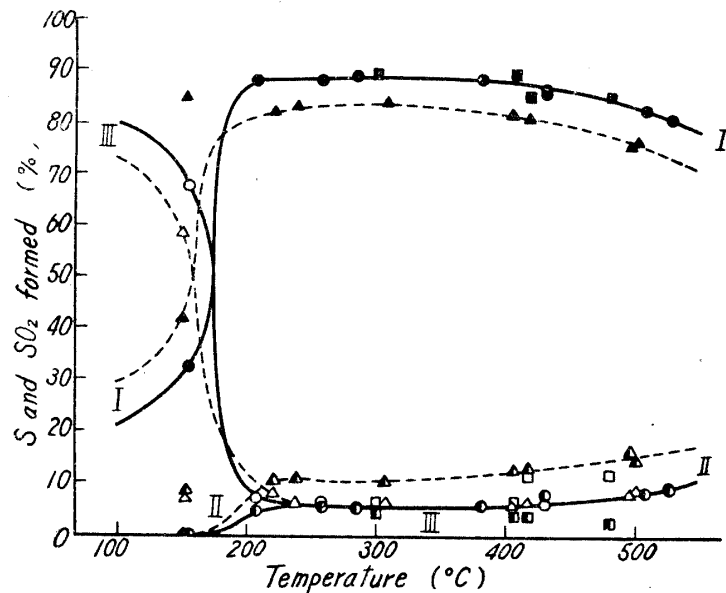


Fig. 3 Effect of Temperature on the Oxidation of Hydrogen Sulphide.

Curve I Amount of S formed  
Curve II Amount of SO<sub>2</sub> formed  
Curve III Amount of H<sub>2</sub>S remained  
Per cent of H<sub>2</sub>S mixed with air 25% :  $\blacktriangle$   $\bullet$   $\blacksquare$   
28% :  $\bullet$   $\circ$   $\square$ , 30% :  $\blacksquare$   $\square$   $\square$

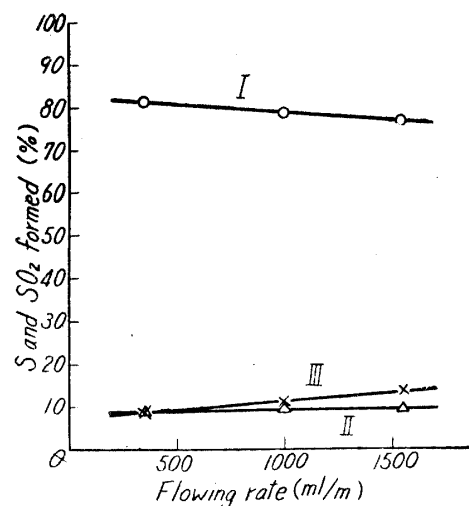


Fig. 4 Effect of Flowing Rate of Mixed Gases on the Oxidation of Hydrogen Sulphide.

Curve I Amount of S formed  
Curve II Amount of SO<sub>2</sub> formed  
Curve III Amount of H<sub>2</sub>S remained

瓦斯を得る際の二、三の條件を検討した。

硫黄の生成は硫化水素の含量を 29 % 内外とした場合に最も好く、全硫黄の約 90 % は遊離硫黄として得られた。これより空氣の量を次第に増せば未反應の硫化水素の量は漸次減少するが亞硫酸瓦斯の生成を増し硫黄の生成量は減んずる。更に空氣の量を増せば主として亞硫酸瓦斯を生じ、硫化水素 12 % に於いては全硫黄の 79 % は亞硫酸瓦斯として得られ 20 % は遊離硫黄として得られた。

200 度以下に於いては硫黄の生成率は悪いが 200 度を越せば急激に上昇し、400 度までは殆んど變化なく約 90 % の生成率を見た。500 度附近より少しく亞硫酸瓦斯の生成量を増した。混合瓦斯の送入速度は大なる影響を持たない。

熱心に實驗に協力された氣仙完治氏に謝意を表す。費用の一部は文部省試験研究費に依つた。